

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 585 835 A2**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93113733.5

51 Int. Cl.⁵: **C08G 18/79, C08G 18/28,
C08G 18/80**

22 Anmeldetag: 27.08.93

30 Priorität: 02.09.92 DE 4229183

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.03.94 Patentblatt 94/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Wolff, Stefan, Dr.**
Carl-Bosch-Strasse 43
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Renz, Hans, Dr.**
Gartenstrasse 45
D-6701 Meckenheim(DE)
Erfinder: **Mohrhardt, Guenter**
Verdistrasse 19
D-6720 Speyer(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen.

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanurat- und Urethangruppen sowie gegebenenfalls Uretidion- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen durch partielle Cyclisierung von organischen, vorzugsweise (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, in Gegenwart von Trimerisierungskatalysatoren, Desaktivierung dieser Katalysatoren, Umsetzung der partiell trimerisierten Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretidiongruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung mit 0,5 bis 10 Mol-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen Alkohols und/oder Polyoxyalkylenalkohols und Abtrennung der monomeren Diisocyanate.

EP 0 585 835 A2

Gegenstand der Erfindung ist ein verfahren zur Herstellung von Isocyanurat- und Urethangruppen sowie gegebenenfalls Uretidion- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen mit einer niedrigen Viskosität durch partielle Cyclisierung von vorzugsweise aliphatischen, cycloaliphatischen oder araliphatischen Diisocyanaten in Gegenwart von Trimerisierungskatalysatoren, Desaktivierung dieser Katalysatoren, Umsetzung der partiell trimerisierten Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretidiongruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen mit 0,5 bis 10 Mol-% mindestens eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Alkohols oder mindestens eines Polyoxyalkylenalkohols oder einer Mischung aus mindestens zwei dieser Alkohole und Abtrennung der monomeren Diisocyanate.

Zur Herstellung von hochwertigen Ein- oder Zweikomponenten Polyurethan(PU)-klebstoffen und hochwertigen, licht- und wetterbeständigen Ein- oder Zweikomponenten PU-Lacken werden als Polyisocyanatkomponente insbesondere Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen verwendet.

Diese Produkte werden durch Cyclisierung von vorzugsweise aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Diisocyanaten, wie z.B. 1,6-Hexamethylendiisocyanat (HDI) oder 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-3-isocyanatomethylcyclohexan (IPDI), in Gegenwart von Trimerisierungskatalysatoren erhalten.

Als geeignete Trimerisierungskatalysatoren seien beispielhaft genannt: tertiäre Amine, Phosphine, Alkoholate, Metalloxide, Hydroxide, Carboxylate und metallorganische Verbindungen. Als Trimerisierungskatalysatoren vorzüglich bewährt haben sich z.B. Tris-(N,N-dialkylaminoalkyl)-s-hexahydrotriazine und organische Salze von schwachen Säuren mit Tetraalkylammoniumgruppen oder Hydroxyalkylammoniumgruppen, beispielsweise Tris-(N,N-dimethylaminopropyl)-s-hexahydrotriazin, Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-2-ethylhexanoat und N,N-Dimethyl-N-hydroxyethyl-N-2-hydroxypropylammoniumhexanoat.

Zur Herstellung der Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanate läßt man die organischen Diisocyanate in Gegenwart des Trimerisierungskatalysators sowie gegebenenfalls unter Mitverwendung von Lösungsmitteln und/oder Hilfsstoffen, zweckmäßigerweise bei erhöhten Temperaturen bis zum Erreichen des gewünschten NCO-Gehalts cyclisieren. Danach wird die Reaktion durch Desaktivierung des Katalysators abgebrochen und das überschüssige monomere Diisocyanat, vorzugsweise durch Destillation mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers, abgetrennt. Je nach Art und Menge des verwendeten Katalysators und den angewandten Reaktionsbedingungen erhält man Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen, die gegebenenfalls unterschiedliche Anteile an Uretidiongruppen oder oligomeren Isocyanuraten aufweisen können.

Die auf diese Weise hergestellten Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen können nach bekannten Methoden mit Polyhydroxylverbindungen, z.B. mit Polyhydroxyacrylaten, zu 1- oder 2-Komponenten-PU-Lacken umgesetzt werden. Die Aushärtung dieser Lacke erfolgt durch Trocknen an Luft und kann thermisch und/oder katalytisch beschleunigt werden.

Ogleich die Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen im Vergleich zu mit Biuretgruppen modifizierten Polyisocyanatmischungen eine verbesserte Lagerstabilität und erhöhte Wetterbeständigkeit besitzen, weisen die Produkte auch Nachteile auf. Nachteilig ist beispielsweise ihre hohe Viskosität, so daß sie nur gelöst in polaren, vielfach gesundheitsgefährdenden Lösungsmitteln, wie z.B. Ethylacetat, Toluol oder Xylol, verarbeitet werden können. Nachteilig ist ferner ihre unzulängliche Verträglichkeit mit fluorhaltigen Harzen, wie sie üblicherweise zur Wetterfestausrüstung Anwendung finden.

Zur Beseitigung des letztgenannten Nachteils werden die Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen nach Angaben der US-A 4 789 705 mit Alkan- oder Cycloalkandiolen mit 10 bis 40 Kohlenstoffatomen und gemäß US-A 5 086 175 mit Monoalkoholen mit 10 bis 50 Kohlenstoffatomen, eingesetzt in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-% bzw. 1 bis 40 Gew.-%, bezogen auf die Diisocyanatmenge nach folgenden zwei Verfahren modifiziert: Das Diisocyanat wird mit dem Monoalkohol oder Diol in Gegenwart des Trimerisierungskatalysators umgesetzt und danach das nicht umgesetzte, monomere Diisocyanat aus der Reaktionsmischung abgetrennt oder das Diisocyanat wird in Gegenwart des Trimerisierungskatalysators partiell cyclisiert. Aus der erhaltenen Reaktionsmischung werden die nicht umgesetzten, monomeren Diisocyanate abgetrennt und die Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanatmischung mit den Monoalkoholen oder Diolen zur Reaktion gebracht.

Bekannt sind ferner Verfahren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen, bei denen die Trimerisierungskatalysatoren in Kombination mit einem Beschleuniger, z.B. einer phenolischen oder alkoholischen Hydroxylverbindung oder einem tertiären Amin eingesetzt werden. Nach Angaben der DE-A-32 19 608 (US-A 4 604 418) wird zur Trimerisierung von HDI neben dem Natrium- oder Kaliumsalz einer organischen Carbonsäure mit 3 bis 11 Kohlenstoffatomen als Trimerisierungskatalysator ein Beschleuniger in einer Menge von 0,01 bis 0,2 Gew.-%, bezogen auf die eingesetzte HDI-Menge, verwendet. Als geeignete Beschleuniger werden beispielhaft genannt: phenolische Hydroxylverbindungen, wie z.B. Phenol, Cresol und Trimethylphenol und alkoholische Hydroxylverbindungen, wie z.B. Ethanol, Cyclohexanol und Ethylenglykol sowie tertiäre Amine, wie Triethylamin, Methylpyridin und Benzyldimethyla-

min.

Die EP-A 0 155 559 beschreibt die Verwendung von Trialkyl-N-2-hydroxypropylammonium-benzoatderivate als Trimerisierungskatalysatoren zur Herstellung von Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanaten. Auch diese Katalysatoren können in Verbindung mit ein- oder mehrwertigen Alkoholen in Mengen bis maximal 6 Mol-% oder Phenolen in Mengen bis maximal 5 Mol-% als Beschleuniger eingesetzt werden. Nachteilig an diesen Verfahren, bei denen die Trimerisierung der Diisocyanate in Gegenwart der alkoholischen oder phenolischen Hydroxyverbindungen durchgeführt wird, ist, daß die aus Diisocyanat und Hydroxylverbindung gebildeten Urethane in verstärktem Maße zu Allophanaten weiterreagieren und dadurch die Lagerstabilität der Isocyanat-, Urethan- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen in erheblichem Maß beeinträchtigen werden können. Aufgrund der Tendenz der Allophanate zur Rückspaltung in die eingesetzten Diisocyanate bei der Lagerung, ist ihre Verwendbarkeit z.B. als Lackrohstoff nur beschränkt möglich.

Isocyanurat-polyisocyanate mit einem hohen Anteil an Isocyanuratgruppen und einer extrem niedrigen Viskosität sind Gegenstand der DE-A-38 10 908 (US-A 4 801 663). Die beschriebenen Isocyanuratpolyisocyanate enthalten, bezogen auf das Gesamtgewicht, mindestens 60 Gew.-% N,N',N''-Tris-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat, bis zu 10 Gew.-% N,N'-Bis-(6-isocyanatohexyl)-uretdion und bis zu 40 Gew.-% Poly-(6-isocyanatohexyl)-isocyanurat.

Bedingt durch den Trend nach Lösungsmittelfreien oder zumindest Lösungsmittelarmen Lacksystemen, besteht auch bei den hoch beanspruchbaren, licht- und wetterfesten PU-Lacken das Erfordernis festkörperreiche PU-Lacksysteme, sogenannte High-Solid-Systeme zu entwickeln, die sich gegenüber den konventionellen Lacksystemen durch eine niedrigere Viskosität, das heißt eine gleich gute Verarbeitbarkeit bei einem reduzierten Lösungsmittelgehalt, auszeichnen sollten. Nachteilig an festkörperreichen PU-Lackrohstoffen ist insbesondere ihre unzureichende Handhabbarkeit, z.B. beim Betanken von Containern, die auf ihrer hohen Viskosität bei Raum- und tieferen Temperaturen beruht. Zur Beseitigung dieser Schwierigkeit werden die Lackrohstoffe mit einem Lösungsmittel verdünnt.

Niedrigviskose Isocyanurat-polyisocyanate sind bisher hauptsächlich nach den vorgenannten Standardverfahren mit einem reduzierten Umsatz, herstellbar. Diese Verfahren sind jedoch unwirtschaftlich, da ein großer Anteil an nicht umgesetzten Diisocyanaten abdestilliert und zurückgeführt werden muß, das heißt, die Wertprodukte nur mit einer niedrigen Raum-Zeit-Ausbeute erzielt werden. Nachteilig ist ferner, daß die erreichbare Grenzviskosität, die bei Standardsystemen im Bereich von 2000 bis 4000 mPas bei 25 °C liegt, nur etwa um den Faktor 2 gesenkt werden kann. Lediglich durch die Mitverwendung eines inerten Lösungsmittels zur Durchführung der Trimerisierungsreaktion kann nach Angaben der DE-A-38 10 908 (US-A 4 801 663) die Viskosität der Isocyanurat-polyisocyanate auf der Grundlage von HDI reduziert werden, wobei jedoch die Abtrennung des Lösungsmittels einen zusätzlichen unerwünschten, kostspieligen Verfahrensschritt bildet.

Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung bestand darin, niedrigviskose, lagerstabile Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen herzustellen, die insbesondere zur Formulierung von Lösungsmittel reduzierten 2-Komponenten-PU-Lacken verwendbar sind. Da die Allophanate, wie bereits ausgeführt wurde, bei der Lagerung in Ausgangsisocyanate zurückgespalten werden, sollte ihre Bildung bei der Reaktion mit Alkoholen möglichst vollständig vermieden oder zumindest wesentlich reduziert werden.

Diese Aufgabe konnte überraschenderweise gelöst werden durch eine spezielle Reaktionsführung bei der Modifizierung der organischen Diisocyanate.

Gegenstand der Erfindung ist somit ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen durch partielle Cyclisierung von organischen Diisocyanaten in Gegenwart von Trimerisierungskatalysatoren, Desaktivierung der Trimerisierungskatalysatoren nach beendeter Cyclisierung und anschließender Umsetzung der erhaltenen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen mit Hydroxylverbindungen, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die partiell trimerisierten Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen mit 0,5 bis 10 Mol-% mindestens einer Hydroxylverbindung aus der Gruppe der aliphatischen Alkohole, cycloaliphatischen Alkohole und Polyoxalkylenalkohole oder Mischungen aus mindestens zwei der genannten Alkohole umsetzt und danach die monomeren Diisocyanate abtrennt.

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden niedrigviskose Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen erhalten, die überraschenderweise keine oder nur geringe Mengen an Allophanatgruppen aufweisen, da die gebildeten Urethane im wesentlichen vollständig erhalten bleiben. Werden hingegen die organischen Diisocyanate zunächst mit den Hydroxylverbindungen zur Reaktion gebracht (Preurethanisierung) oder die Hydroxylverbindungen werden als Lösungsmittel für die eingesetzten Trimerisierungskatalysatoren verwendet und den organischen Diisocyanaten kontinuierlich zur Cyclisierung einverleibt, so erhält man zwar ebenfalls niedrigviskose Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyan-

atmischungen, die jedoch einen aus den vorhandenen Urethanen gebildeten hohen Anteil an Allophanaten besitzen, der sich bei einer längeren Lagerung der Endprodukte ungünstig auf den Gehalt an freien monomeren Diisocyanaten auswirken kann. Werden hingegen die Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanate nach Abtrennung der monomeren Diisocyanate mit Hydroxylverbindungen partiell modifiziert, so tritt durch die Urethanbildung keine Viskositätserniedrigung ein. Obgleich durch die Bildung von Allophanaten nach dem Verfahren der Preurethanisierung und von Urethanen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren die Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken besteht und dadurch eine Viskositätserhöhung der Polyisocyanatmischung zu erwarten ist, trat diese nicht ein. Vielmehr werden nach beiden Verfahren niedrigviskose Isocyanatgruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen erhalten, wobei jedoch im Gegensatz zu den erfindungsgemäßen Urethangruppen und Isocyanatgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen solche mit einem erheblichen Allophanatgehalt wegen ihrer eingeschränkten Lagerstabilität als Lackrohstoff eher ungeeignet sind.

Zur Herstellung der niedrigviskosen Isocyanat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren und den hierfür verwendbaren Ausgangsstoffen und Trimerisierungskatalysatoren sowie deren Desaktivierungsmittel ist im einzelnen folgendes auszuführen:

Als organische Diisocyanate finden vorzugsweise die lichtbeständigen araliphatischen und insbesondere aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate Verwendung. Im einzelnen seien beispielhaft genannt: araliphatische Diisocyanate, wie z.B. Xylylen-, Tetramethyl-xylylen-diisocyanat und 4,4'-Bis(isocyanatomethyl)-diphenylmethan, aliphatische Diisocyanate, zweckmäßigerweise solche mit 4 bis 12 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 10 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1,4-Butan-, 2,2,4-oder 2,4,4-Trimethyl-hexan-diisocyanat-1,6, 1,10-Decan-, 1,12-Dodecan- und insbesondere 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, und cycloaliphatische Diisocyanate mit 6 bis 15 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise 6 bis 13 Kohlenstoffatomen, beispielsweise 1,3- oder 1,4-Cyclohexan-diisocyanat, 1,3- oder 1,4-Bis(isocyanatomethyl)-cyclohexan-2,2', 2,4'- und 4,4'-Dicyclohexylmethan-diisocyanat und insbesondere 1-Isocyanato-3,5,5-trimethyl-3-isocyanatomethyl-cyclohexan (IPDI). Die araliphatischen, aliphatischen und cycloaliphatischen Diisocyanate können sowohl einzeln als auch in Form von Mischungen der gleichen Gruppe oder von verschiedenen Gruppen verwendet werden. Im Gemisch mit den vorgenannten Diisocyanaten oder auch einzeln können ferner aromatische Diisocyanate, wie z.B. 4,4'-, 2,4'- und/oder 2,2'-Diphenylmethan-diisocyanat und 2,4- und 2,6-Toluylen-diisocyanat mit der Hilfe des erfindungsgemäßen Verfahrens in die Isocyanat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen übergeführt werden.

Geeignete Hydroxylverbindungen besitzen vorteilhafterweise 1 bis 30 Kohlenstoffatome, vorzugsweise 1 bis 9 Kohlenstoffatome und werden vorteilhafterweise ausgewählt aus der Gruppe der linearen und verzweigten aliphatischen Alkohole, der cycloaliphatischen und alkylsubstituierten cycloaliphatischen Alkohole. Verwendbar sind auch Mischungen dieser Alkohole. Beispielhaft genannt seien lineare und verzweigte Alkanole mit 1 bis 9 Kohlenstoffatomen und cycloaliphatische Alkohole mit 6 bis 9 Kohlenstoffatomen wie z.B. Methanol, Ethanol, n- und iso-Propanol, n-Butanol, sek.-Butanol, n-Pentanol, n-Hexanol, Octanol, Nonanol, 2-Ethyl-butanol, 2, 2-Dimethyl-hexanol, 2-Ethylhexanol, Cyclohexanol, Methyl-cyclohexanol und Ethyl-cyclohexanol. Vorzüglich bewährt haben sich und daher vorzugsweise verwendet werden verzweigte Alkohole mit 3 bis 9 Kohlenstoffatomen und aus dieser Gruppe insbesondere 2-Ethylhexanol.

Als Hydroxylverbindung verwendet werden können ferner Polyoxyalkylenalkohole mit einem Molekulargewicht bis 2000, vorzugsweise bis 1000, vorzugsweise solche aus der Gruppe der Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylenalkohole. Geeignete Polyoxyalkylenalkohole dieser Art, die die Oxyalkylengruppen blockweise oder in statistischer Verteilung gebunden haben können, können z.B. in an sich bekannter Weise hergestellt werden durch Polyaddition von Ethylenoxid, 1,2-Propylenoxid oder Mischungen aus Ethylenoxid und 1,2-Propylenoxid an ein monofunktionelles Startermolekül, z.B. ein lineares oder verzweigtes Alkanol mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen.

Die zur Urethanbildung geeigneten Hydroxylverbindungen werden in einer Menge von 0,5 bis 10 Mol-%, vorzugsweise 1 bis 6 Mol-% und insbesondere 2 bis 5 Mol-%, bezogen auf die eingesetzten Molmengen an organischen Diisocyanaten verwendet, wobei mit einem zunehmenden Verzweigungsgrad bei gleicher Molmasse der Alkohole eine untereinander abnehmende Unverträglichkeit der Reaktionsprodukte erzielt werden kann. Alkohole mit mehr als 30 Kohlenstoffatomen oder Polyoxyalkylenalkohole mit Molekulargewichten größer als 2000 bewirken eine unerwünscht deutliche Erniedrigung des NCO-Gehalts der erfindungsgemäßen Polyisocyanatmischung.

Zur partiellen Cyclisierung der organischen Diisocyanate können die vorgenannten, bekannten und üblicherweise verwendeten Trimerisierungskatalysatoren verwendet werden. Aufgrund ihrer einfachen Herstellungs- und Reinigungsweise werden als Trimerisierungskatalysatoren vorzugsweise Trialkylhydroxylalkylammoniumsalze, z.B. N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-p-tert.-butylbenzoat und insbesondere N,N,N-Trimethyl-N-2-hydroxypropylammonium-2-ethylhexanoat eingesetzt. Die Trimerisierungskataly-

satoren, die auch die Bildung von Uretidiongruppen und oligomeren Isocyanuratgruppen als Nebenprodukte bewirken können, werden üblicherweise in einer Menge von 0,001 bis 0,5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis 0,05 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der organischen Diisocyanate verwendet.

Nach Bildung der gewünschten Menge an Isocyanuratgruppen, die analytisch durch eine laufende Bestimmung des NCO-Gehalt der Reaktionsmischung ermittelt werden kann, werden die Trimerisierungskatalysatoren üblicherweise deaktiviert. Als Desaktivatoren eignen sich beispielsweise anorganische oder organische Säuren, die entsprechenden Säurehalogenide und Alkylierungsmittel. Beispielsweise genannt seien Phosphorsäure, Monochloressigsäure, Dodecylbenzolsulfonsäure, Benzoylchlorid, Dimethylsulfat und vorzugsweise Dibutylphosphat. Die Desaktivierungsmittel können in Mengen von 1 bis 200 Mol-%, vorzugsweise 20 bis 100 Mol-%, bezogen auf die Mole an Trimerisierungskatalysator eingesetzt werden.

Obgleich die Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanate auch unter Mitverwendung von inerten Lösungs- oder Verdünnungsmitteln hergestellt werden könnten, finden diese beim erfindungsgemäßen Verfahren aus ökologischen und ökonomischen Gründen vorzugsweise keine Verwendung.

Zur Herstellung der Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen nach dem erfindungsgemäßen Verfahren werden die organischen Diisocyanate, vorteilhafterweise unter einer Atmosphäre aus unter den Reaktionsbedingungen inerten Gasen, wie z.B. Stickstoff, in Gegenwart der Trimerisierungskatalysatoren bei Temperaturen von 30 bis 110 °C, vorzugsweise von 60 bis 100 °C partiell cyclisiert. Nach Erreichen des gewünschten Isocyanuratgehalts bzw. NCO-Gehalts, der vorteilhafterweise in einem NCO-Bereich von 35 bis 48 Gew.-%, vorzugsweise von 40 bis 45 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Isocyanuratgruppen enthaltenden Reaktionsmischung, liegt und in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur üblicherweise in einem Zeitraum von 0,1 bis 5 Stunden, erhalten wird, wird der Trimerisierungskatalysator durch Zugabe eines Desaktivators deaktiviert und dadurch die Isocyanuratbildung beendet. Zu der erhaltenen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung fügt man nun bei einer Temperatur im Bereich von 30 bis 100 °C, vorzugsweise 60 bis 90 °C, kontinuierlich oder stufenweise, mindestens eine Hydroxylverbindung und läßt die Reaktionsmischung bei einer Temperatur im vorgenannten Bereich in 0,25 bis 6 Stunden, vorzugsweise 0,5 bis 2 Stunden ausreagieren. Danach werden die überschüssigen monomeren organischen Diisocyanate, zweckmäßigerweise mit Hilfe eines Dünnschichtverdampfers unter vermindertem Druck, abgetrennt.

Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten im wesentlichen Diisocyanat-freien Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen, die NCO-Gehalte von 10 bis 23 Gew.-%, vorzugsweise von 15 bis 22 Gew.-%, einen Allophanatgehalt von kleiner als 1 Flächenprozent, gemessen nach der Gelpermeationschromatographie (GPC), vorzugsweise kleiner als 0,5 Flächenprozent und einen Restgehalt an monomeren organischen Diisocyanaten von weniger als 0,5 Gew.-%, vorzugsweise weniger als 0,2 Gew.-%, wobei die Gew.-% jeweils bezogen sind auf das Gewicht der Polyisocyanatmischung, besitzen, und gegebenenfalls geringe Anteile an Uretidion- und oligomeren Isocyanuratgruppen aufweisen, sind helle bis schwachgelbliche gefärbte, vorzugsweise klare Flüssigkeiten mit einer sehr guten Lagerbeständigkeit und einer Viskosität bei 25 °C von kleiner als 1500 mPas, vorzugsweise von 300 bis 1000 mPas.

Die niedrigviskosen Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen, sind auch ohne die Verdünnung mit einem Lösungsmittel bei tieferen Temperaturen, z.B. von 0 bis 25 °C, gut handhabbar, insbesondere gut fließfähig und damit sehr gut in Container und Tankzüge abfüllbar. Die Produkte eignen sich insbesondere zur Formulierung von hochwertigen, wetterbeständigen und lösungsmittelreduzierten 2-Komponenten-PU-Lacken und PU-High-Solid-Lacken. Sie können ferner verwendet werden als Ersatz für herkömmliche Polyisocyanate in üblichen Polyurethan-Formulierungen, z.B. in Systemen für Klebstoffe oder Beschichtungen sowie zur Herstellung von PU-Dispersionen.

Beispiele 1 bis 10

Herstellung der Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen

50 Allgemeine Herstellungsverfahren

500 g (2,97 Mol) Hexamethylen-diisocyanat-1,6 (HDI) wurden unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erwärmt, 400 ppm N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxy-propyl)ammonium-2-ethylhexanoat als Trimerisierungskatalysator hinzugefügt und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur bis zu einem NCO-Gehalt von 42 bis 45 Gew.-%, entsprechend einem HDI-Umsatz von ungefähr 20 bis 35 Gew.-%, cyclisiert. Durch Zugabe von 1 cm³ einer 10 gew.-%igen Lösung von Dibutylphosphat in HDI wurde der Trimerisierungskatalysator deaktiviert, danach der Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung die Hydroxylverbindung einverleibt und unter Rühren bei 80 °C in einem Zeitraum von 2 Stunden

die Urethanbildung durchgeführt. Zur Abtrennung des monomeren HDI bis auf einen Restgehalt von kleiner als 0,2 Gew.-% wurde die Reaktionsmischung über einen Dünnschichtverdampfer unter vermindertem Druck destilliert.

Man erhielt helle bis schwachgelbliche gefärbte, klare, flüssige Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen mit einem Allophanatgehalt von kleiner als 1 Flächenprozent, gemessen nach der Gelpermeationschromatographie (GPC) durch die Auswertung der Flächen der Peaks:

Die zur Urethanbildung verwendeten Hydroxylverbindungen und -mengen, der NCO-Gehalt der Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung und der Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden, im wesentlichen HDI-freien Polyisocyanatmischung sowie ihre Viskosität, gemessen bei 25 °C sind in

Tabelle I zusammengefaßt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Tabelle I
Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen - Beispiele

Bsp.	Hydroxylverbindung	Art	Menge [mol-%]	NCO-Gehalt der Iso- cyanurat- und Ure- thangruppen enthal- tenden Polyisocyanat- mischung [Gew.-%]	NCO-Gehalt der HDI- freien Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyiso- cyanatmischung [Gew.-%]	Viskosität [mPa·s bei 25°C]
1	n-Butanol		3	41,1	22,0	1240
2	n-Butanol		5	40,9	21,6	830
3	2-Ethylhexanol		3,3	41,2	20,7	1080
4	2-Ethylhexanol		5	41,4	20,2	500
5	2-Ethylhexanol		5	42,7	19,3	460
6	Methoxyethylenalkohol mit einem Molekular- gewicht von 520		2	40,9	18,2	670
7	Methoxyethylenalkohol mit einem Molekular- gewicht von 520		2,5	40,8	17,1	550
8	Methoxyethylenalkohol mit einem Molekular- gewicht von 520		3	41,1	15,9	420

Tabelle I (Fortsetzung)

Bsp.	Hydroxylverbindung		NCO-Gehalt der Iso- cyanurat- und Ure- thangruppen enthal- tenden Polyisocyanat- mischung	NCO-Gehalt der HDI- freien Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyiso- cyanatmischung	Viskosität
	Art	Menge			
9	n-Octanol	3	40,7	20,9	980
10	n-Octanol	4	41,3 (trüb)	20,4	700 (trüb)

Vergleichsbeispiele I bis XIV

Herstellung der Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen

Allgemeine Herstellungsvorschrift:

500 g (2,97 Mol) HDI wurden unter Rühren unter einer Stickstoffatmosphäre auf 80 °C erwärmt, 400 ppm N,N,N-Trimethyl-N-(2-hydroxypropyl)-ammonium-2-ethylhexanoat, gelöst in der in Tabelle II genannten Art und Menge der Hydroxylverbindung, hinzugefügt und die Reaktionsmischung bei dieser Temperatur bis zu einem NCO-Gehalt von 40 bis 42 Gew.-%, entsprechend einem HDI-Umsatz von ungefähr 30 Gew.-% urethanisiert und gleichzeitig cyclisiert.

Die Reaktionszeit hierfür betrug ungefähr 0,5 bis 4 Stunden. Durch Zugabe von 1 cm³ einer 10 gew.-%igen Lösung von Dibutylphosphat in HDI wurde der Trimerisierungskatalysator deaktiviert und die Polyisocyanatmischung zur Abtrennung des monomeren HDI bis auf einen Restgehalt von kleiner als 0,2 Gew.-% über einen Dünnschichtverdampfer unter vermindertem Druck destilliert.

Man erhielt helle bis schwachgelbliche gefärbte, vorzugsweise klare Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen mit einem Allophanatgehalt von 1 bis 15 Flächenprozenten (GPC).

Die zur Urethanbildung verwendeten Hydroxylverbindungen und -mengen, der NCO-Gehalt der Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen sowie der NCO-Gehalt des nach Abtrennung des monomeren HDI erhaltenen Endprodukts und dessen Viskosität sind in Tabelle II zusammengefaßt.

Die Bestimmung des Gehalts an Allophanat- und Urethangruppen wurde, wie bereits ausgeführt wurde, mit Hilfe der Gelpermeationschromatographie durchgeführt. Das Gelpermeationschromatogramm (Figur) zeigt die ermittelten unterschiedlichen Urethan- und Allophanatgehalte nach Beispiel 2 und Vergleichsbeispiel I mit n-Butanol als Hydroxylverbindung. Die nach Beispiel 2 hergestellte Polyisocyanatmischung zeigt einen deutlichen Urethan- und praktisch keinen Allophanatpeak, während das Produkt nach Vergleichsbeispiel I einen deutlichen Allophanat- und praktisch keinen Urethanpeak aufweist.

Vergleichsbeispiel XV

Herstellung einer Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung

Man verfuhr analog den Angaben der Beispiele I bis XIV, führte jedoch die Cyclisierungsreaktion in Abwesenheit einer Hydroxylverbindung durch. Der NCO-Gehalt der HDI-haltigen und HDI-freien Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung und ihre Viskosität wird in Tabelle II genannt.

Tabelle II

Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen - Vergleichsbeispiele

Vgl. Bsp.	Art	Hydroxylverbindung Menge [mol-%]	NCO-Gehalt der Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung [Gew.-%]	NCO-Gehalt der im wesentlichen HDI-freien Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung [Gew.-%]	Viskosität [mPa·s bei 25°C]
I	n-Butanol	0,5	41,4	22,3	1600
II	n-Butanol	1,0	40,9	22,1	1550
III	n-Butanol	2,0	41,6	22,2	1000
IV	n-Butanol	4,0	41,1	21,6	600
V	Methanol	0,5	40,9	22,4	1700
VI	Methanol	1,0	41,0	22,4	1600
VII	Methanol	2,0	41,0	22,2	1300
VIII	Methanol	4,0	41,5	22,3	800
XI	Cyclohexanol	2,0	41,7	22,2	1200
X	2-Ethylhexanol	0,54	41,3	22,4	1500
XI	2-Ethylhexanol	1,08	40,9	22,0	1300
XII	2-Ethylhexanol	4,40	40,8	20,4	500

Tabelle II (Fortsetzung)

Vgl. Bsp.	Hydroxylverbindung		NCO-Gehalt der Ure- than- und Iso- cyanuratgruppen ent- haltenden Polyiso- cyanatmischung	NCO-Gehalt der im we- sentlichen HDI-freien Isocyanurat- und Urethangruppen ent- haltenden Polyiso- cyanatmischung	Viskosität
	Art	Menge			
XIII	2-Ethylhexanol	5,0	41,6	20,1	450
XIV	2-Ethylhexanol	5,48	41,1	20,3	400
			urethangruppenfrei	urethangruppenfrei	
XV	-	-	40,9	22,3	2300

Vergleichsbeispiele XVI bis XXVIII

Herstellung der Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen

5 Allgemeine Herstellungsvorschrift

500 g (2,97 Mol) HDI wurden analog den Angaben der Vergleichsbeispiele I bis XIV in Gegenwart der Menge A der Hydroxylverbindung urethanisiert und gleichzeitig cyclisiert. Nach Erreichen des gewünschten NCO-Gehalts von 40 bis 42 Gew.-%, entsprechend einem HDI-Umsatz von ungefähr 30 Gew.-%, wurde der
10 Trimerisierungskatalysator durch Zugabe von 1 cm³ einer 10 gew.-%igen Lösung von Dibutylphosphat in HDI deaktiviert, der Reaktionsmischung die Menge B der Hydroxylverbindung hinzugefügt und die Urethanbildung bei 80 °C in einer Stunde zu Ende geführt. Zur Abtrennung des monomeren HDI bis auf einen Restgehalt von kleiner als 0,2 Gew.-% wurde die Polyisocyanatmischung über einen Dünnschichtverdampfer unter vermindertem Druck destilliert.

15 Man erhielt helle bis schwachgelblich gefärbte, klare Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen mit einem Allophanatgehalt von 1 bis 3 Flächenprozenten (GPC).

Die zur Urethanbildung verwendeten Hydroxylverbindungen und ihre Mengen A und B, der NCO-Gehalt der Urethan- und Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung nach Zugabe der Mengen A und B der Hydroxylverbindung und der NCO-Gehalt des im wesentlichen HDI freien Endprodukts und
20 dessen Viskosität sind in Tabelle III zusammengefaßt.

Tabelle III

Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltende Polyisocyanatmischungen - Vergleichsbeispiele

Vgl. Bsp.	Hydroxylverbindung		NCO-Gehalt der Urethan- und Isocyanurat- gruppen enthal- tenden Polyiso- cyanatmischung nach Zugabe der Hydroxyl- verbindung [Gew.-%]	NCO-Gehalt der im wesentlichen HDI-freien Iso- cyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanat- mischung (End- produkt) [Gew.-%]	Viskosität [mPa·s bei 25°C]
	Art	Menge A B			
XVI	2-Ethylhexanol	1,1 2,2	40,7	21,1	800
XVII	2-Ethylhexanol	1 4	41,4	20,1	610
XVIII	Methoxyethylenalkohol mit einem Molekular- gewicht von 520	1 2	41,6	15,7	300

55 Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen durch partielle Cyclisierung von organischen Diisocyanaten in Gegenwart von Trimerisierungskata-

lysatoren, Desaktivierung der Trimerisierungskatalysatoren nach beendeter Cyclisierung und anschließende Umsetzung der erhaltenen Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen mit Hydroxylverbindungen, dadurch gekennzeichnet, daß man die partiell trimerisierten Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen mit 0,5 bis 10 Mol-% mindestens einer Hydroxylverbindung aus der Gruppe der aliphatischen Alkohole, cycloaliphatischen Alkohole und Polyoxyalkylenalkohole umsetzt und danach die monomeren Diisocyanate abtrennt.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die organischen Diisocyanate ausgewählt sind aus der Gruppe der aliphatischen, cycloaliphatischen und araliphatischen Diisocyanate.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das organische Diisocyanat 1,6-Hexamethylen-diisocyanat ist.

4. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Alkohole 1 bis 9 Kohlenstoffatome und die cycloaliphatischen Alkohole 6 bis 9 Kohlenstoffatome besitzen.

5. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die aliphatischen Alkohole verzweigt sind und 3 bis 9 Kohlenstoffatome besitzen.

6. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß der aliphatische Alkohol 2-Ethylhexanol ist.

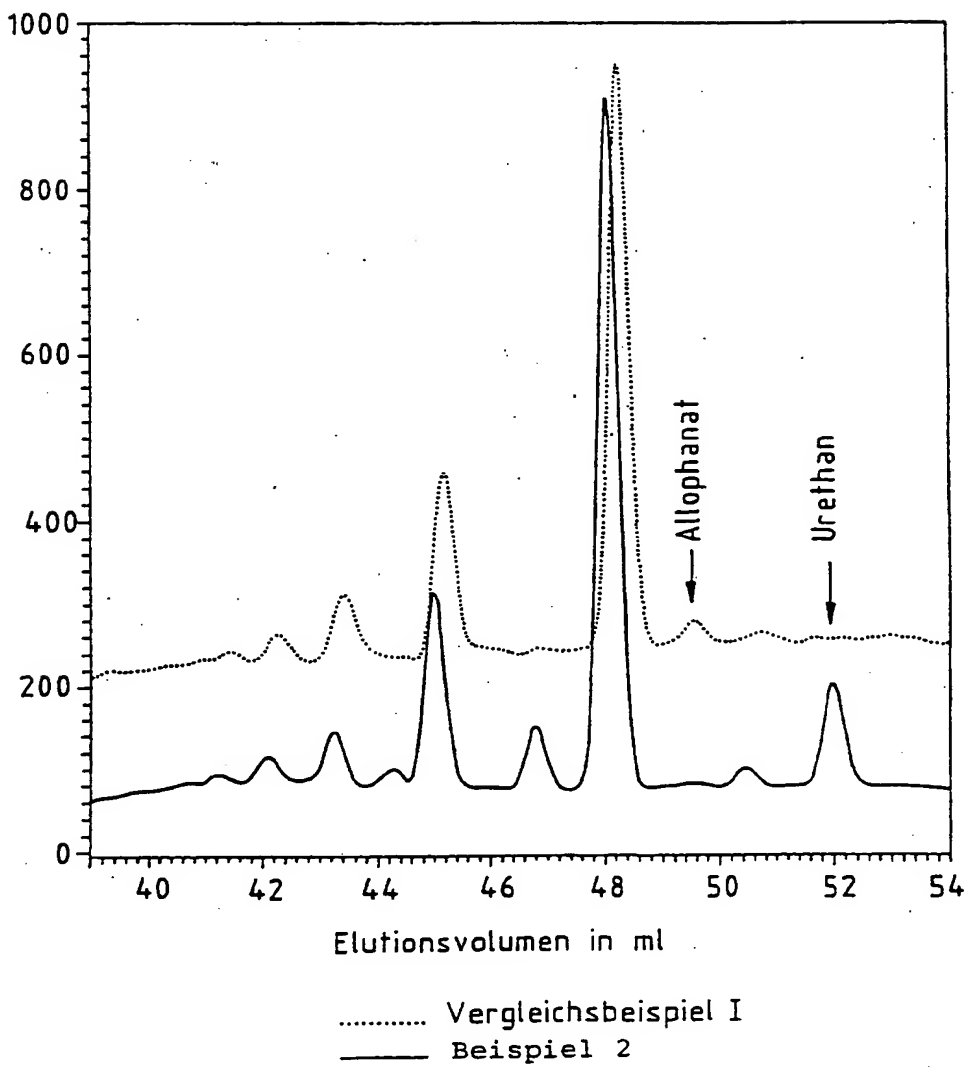
7. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyoxyalkylenalkohole ein Molekulargewicht bis 2000 aufweisen und ausgewählt sind aus der Gruppe der Polyoxyethylen-, Polyoxypropylen- und Polyoxypropylen-polyoxyethylenalkohole

8. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Trimerisierungskatalysator 2-Hydroxypropyl-trimethylammonium-2-ethylhexanoat verwendet.

9. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die partiell trimerisierten Isocyanuratgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen einen NCO-Gehalt von 35 bis 48 Gew.-% besitzen.

10. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die im wesentlichen Diisocyanat-freien Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen einen NCO-Gehalt von 10 bis 23 Gew.-% besitzen.

Detektorsignal in mV



19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



Veröffentlichungsnummer: **0 585 835 A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 93113733.5

22 Anmeldetag: 27.08.93

51 Int. Cl.⁵: **C08G 18/79, C08G 18/28,
C08G 18/80, C08G 18/02,
C07D 251/34**

30 Priorität: 02.09.92 DE 4229183

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
09.03.94 Patentblatt 94/10

84 Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH DE DK ES FR GB IT LI NL PT SE

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 15.06.94 Patentblatt 94/24

71 Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-67063 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: **Wolff, Stefan, Dr.**
Carl-Bosch-Strasse 43
D-6703 Limburgerhof(DE)
Erfinder: **Renz, Hans, Dr.**
Gartenstrasse 45
D-6701 Meckenheim(DE)
Erfinder: **Mohrhardt, Guenter**
Verdistrasse 19
D-6720 Speyer(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von niedrigviskosen Isocyanurat- und Urethangruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen.

57 Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Isocyanurat- und Urethangruppen sowie gegebenenfalls Uretidion- und Allophanatgruppen enthaltenden Polyisocyanatmischungen durch partielle Cyclisierung von organischen, vorzugsweise (cyclo)aliphatischen Diisocyanaten, in Gegenwart von Trimerisierungskatalysatoren, Desaktivierung dieser Katalysatoren, Umsetzung der partiell trimerisierten Isocyanuratgruppen und gegebenenfalls Uretidiongruppen enthaltenden Polyisocyanatmischung mit 0,5 bis 10 Mol-% mindestens eines aliphatischen, cycloaliphatischen Alkohols und/oder Polyoxyalkylenalkohols und Abtrennung der monomeren Diisocyanate.

EP 0 585 835 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung
EP 93 11 3733

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.5)
X	EP-A-0 056 581 (BASF) * Seite 4, Zeile 13 - Seite 5, Zeile 18 * * Seite 8, Zeile 4 - Seite 9, Zeile 10; Anspruch 1; Beispiele 1-10 * ---	1,4-7	C08G18/79 C08G18/28 C08G18/80 C08G18/02 C07D251/34
X	EP-A-0 089 297 (RHONE-POULENC) * Seite 2, Zeile 32 - Seite 4, Zeile 27; Ansprüche 1-4; Beispiele 1,3 * ---	1	
A	EP-A-0 173 252 (BAYER) * Seite 6, Zeile 12 - Seite 17, Zeile 12 * -----	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.5)
			C08G C07D
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenamt		Prüfer	
DEN HAAG		Bourgonje, A	
Abschlußdatum der Recherche			
14. April 1994			
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur			
T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPO FORM 150 (04.92) (P04C0)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**

☒ **OTHER:** small text

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.